

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift
10 DE 40 25 843 A 1

21 Akt nzeich n: P 40 25 843.2
22 Anmeldetag: 16. 8. 90
43 Offenlegungstag: 20. 2. 92

51 Int. Cl.⁵:
C 08 L 75/04
C 08 J 9/12
C 08 G 18/10
C 08 G 18/42
C 08 G 18/48
C 09 K 3/30
B 29 C 67/20
// (C08G 18/10,
101:00)C08L 83/04,
B29K 105:04,75:00

DE 40 25 843 A 1

71 Anmelder:
Büsgen, Peter, 5206 Neunkirchen-Seelscheid, DE
74 Vertreter:
Koch, T., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 5300 Bonn

72 Erfinder:
gleich Anmelder

54 Lagerstabile Einkomponenten-Mischung zur Herstellung von Polyurethanschaum

57 Die Erfindung betrifft eine lagerstabile Einkomponenten-Mischung zur Herstellung eines Polyurethanschaumes zur Anwendung aus einer Aerosoldose oder einem anderen Druckbehälter, umfassend ein aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyether und/oder Polyester mit einem Polyisocyanat gebildetes, NCO-Gruppen enthaltendes Präpolymere, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Katalysatoren und gegebenenfalls andere übliche Bestandteile, sowie Vorschäum- und Treibgase sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen lagerstabilen Einkomponenten-Mischung.
Gemäß der Erfindung enthält die Mischung ein Präpolymere mit einer dynamischen Viskosität von 200 bis 4000 mPa·sec, gemessen bei 20°C, und einem Gehalt an NCO-Gruppen von 13 bis 15 Gew.-% sowie als Treibgas 0,5 bis 30 Gew.-% CO₂, bezogen auf das in der Mischung enthaltene Präpolymere.

DE 40 25 843 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine lagerstabile Einkomponenten-Mischung zur Herstellung von Polyurethanschaum, welcher frei von umweltschädlichen Treibgasen wie Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan oder Chlordifluormethan sowie anderen Fluorchlorkohlenwasserstoffen und des weiteren von brennbaren Gasen wie Propan, Butan, Dimethylether u. a. hergestellt werden kann.

Die Erfindung beinhaltet auch das Verfahren zur Herstellung der Einkomponentenmischung.

Einkomponenten-Polyurethanschaum ist allgemein bekannt und wird heute wie nachfolgend beschrieben hergestellt:

Ein Gemisch aus Polyether/Polyester, Flammenschutzmittel, Copolymeren aus Siloxan, Weichmacher und Katalysator bilden eine Ausgangskomponente. Isocyanat, vorzugsweise Roh-MDI (Diphenylmethan-4,4-diisocyanat) stellt die zweite Ausgangskomponente dar.

Über eine geeignete Dosier- und Mischanlage werden beide Ausgangskomponenten im stöchiometrisch gewünschten Verhältnis in die zu befüllende Aerosoldose verbracht. Die Bildung eines Präpolymeren, welches für die spätere Anwendung als Einkomponenten-Polyurethanschaum wesentlich ist, verläuft von selbst und exotherm in der Aerosoldose. Die so mit reagierenden Ausgangskomponenten befüllte Dose durchläuft eine Verschußeinrichtung und wird unmittelbar danach mit einem Gemisch aus Butan, Propan und H-FCKW 22, aufgefüllt. In einer Taumel- oder Schüttelanlage werden das sich bildende Präpolymer und die Treibgase miteinander vermischt. Der zu diesem Zeitpunkt ablaufende Prozeß der Präpolymerbildung wird unterbrochen. Dieses Verfahren führt zu einem nicht genau definierten Präpolymer, welches mit einer hohen, nicht bekannten Viskosität und mit einem nicht bekannten Anteil an monomerem Isocyanat vorliegt.

Um die Anwendung des Doseninhalts als Einkomponenten-Polyurethanschaum zu garantieren, müssen leicht brennbare Gase wie Butan oder Propan als Verdünner eingesetzt werden. H-FCKW 22 dient als Vorschäum- bzw. Treibmittel.

Die vorgenannten Gase treten bei der Anwendung des Einkomponenten-Polyurethanschaumes aus, wobei Gase wie Butan oder Propan im Gemisch mit der Luft durchaus explosive Gemische bilden können. Chlordifluormethan wirkt schädlich auf die den Erdball umgebende schützende Ozonschicht (ODP — 0,05). Des weiteren sind die toxischen Eigenschaften von Chlordifluormethan nicht vollständig geklärt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, für die heute für Polyurethan-Einkomponentenschaum eingesetzten Gase eine Alternative zu finden, die weder schädlich auf die Umwelt noch negativ auf die Gesundheit der Anwender einwirken kann. Durch die Anwendung eines zur Verwendung mit einem wenig schädlichen oder gefährlichen Treibgas geeigneten Präpolymeren soll auf die heute als Verdünner eingesetzten Gase wie Butan, Propan, Dimethylether u. a. verzichtet werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe dient gemäß der Erfindung eine lagerstabile Einkomponenten-Mischung zur Herstellung von Polyurethanschaum zur Anwendung aus einer Aerosoldose oder aus einem anderen Druckbehälter, umfassend ein aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyether und/oder Polyester mit einem Polyisocyanat gebildetes, CNO-Gruppen enthaltendes Präpolymere, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Katalysatoren und gegebenenfalls andere übliche Bestandteile, sowie Vorschäum- und Treibgase, wobei die Mischung dadurch gekennzeichnet ist, daß das Präpolymere eine dynamische Viskosität von 200 bis 4000 mPa · sec, gemessen bei 20°C, und einen Gehalt an NCO-Gruppen von 13 bis 15 Gew.-% aufweist, und die Mischung als Treibgas 0,5 bis 30,0 Gew.-% CO₂, bezogen auf hierin enthaltenes Präpolymere, enthält.

In einer besonderen Ausgestaltung besitzt das verwendete Präpolymere ein Molekulargewicht von 400 bis 6500, vorteilhafterweise von 1400 bis 2600 und bevorzugt von 2000.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung besitzt das Präpolymere eine dynamische Viskosität von 1400 bis 2600 mPa · sec, gemessen bei 20°C.

Bei Einhaltung der genannten Viskositäten kann auf den Einsatz von verdünnenden Materialien wie Butan, Propan oder Dimethylether vollständig verzichtet werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil von Kohlendioxid, CO₂, in der Mischung 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf in der Mischung enthaltenes Präpolymere.

Die Lagerfähigkeit der Einkomponenten-Mischung für den Polyurethanschaum wird durch den Einsatz eines Präpolymeren mit einer dynamischen Viskosität von 1400 bis 2600 mPa · sec, gemessen bei 20°C, erheblich erhöht.

Als Polyisocyanat können 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat), Diisocyanato-toluol, 1,5-Diisocyanato-naphthalin, Triisocyanato-trimethylmethan, 1,6-Diisocyanatohexan oder 4,4-Diisocyanato-diphenylmethan in roher und reiner Form oder Gemische davon eingesetzt werden.

Als Polyether können Additionsprodukte von Propylenoxid und Ethylenoxid an mehrwertigen Alkoholen oder Ethylendiamin Verwendung finden. Als Polyester können hydroxylgruppenhaltige Polykondensationsprodukte aus Dicarbonsäuren und deren Anhydriden angewendet werden. Auch Gemische aus den vorgenannten Produkten können zur Anwendung gelangen, wobei selbstverständlich freie OH-Gruppen zur Reaktion mit dem Polyisocyanat vorliegen müssen.

Als Polyester können Ester von Dicarbonsäuren, bevorzugt aliphatische Dicarbonsäuren mit 4—8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, die mit mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen umgesetzt werden, Anwendung finden, wobei diese ebenfalls freie OH-Gruppen zur Reaktion aufweisen müssen. Beispiele für aliphatische Dicarbonsäuren sind Pimelinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure sowie vorzugsweise Bernstein- und Adipinsäure und aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure und Terephthalsäure.

Als zwei- oder mehrwertige Alkohole können Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan sowie 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol zur Anwendung kommen.

Als Polyether können die nach dem bekannten Verfahren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2—4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest und einem Startermolekül, das 2—4 aktive Wasserstoffatome enthält, hergestellten Produkte Verwendung finden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bis 2,3-Butylenoxid und Ethylenoxid. Als Startermoleküle kommen in Betracht: Wasser, Dicarbonsäuren, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglyk 1, Propylenglykol-1,2, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose sowie amonogruppenhaltige Verbindungen.

Geringe Wassermengen in den Ausgangsprodukten sind nicht schädlich. Vorteilhafterweise sollte die Wassermenge jedoch auf 0,2 Gew.-%, bevorzugt auf 0,1 Gew.-%, begrenzt werden.

Als Weichmacher werden üblicherweise Diphenylcresylphosphat, Dioctylphthalat, Dibutylphthalat oder Sebacinsäuredialkylester verwendet. Als Flammenschutzmittel werden vorzugsweise Tris-chlorisopropylphosphat, Tris-chlorethylphosphat, Dimethylenethylphosphat eingesetzt. Geeignete Katalysatoren sind Dibutylzinndiversat, N,N-Dimethylaminoethylmorpholin, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, 2,2-Dimorpholinodiethylether, n-Methylmorpholin, Diethanolamin, Dimethylcyclohexylamin oder 2-Dimethylaminoethylether.

Als Stabilisatoren eignen sich Copolymere aus Siloxan.

Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen Einkomponenten-Mischung zur Herstellung eines Polyurethanschaumes zur Anwendung aus einer Aerosoldose oder einem anderen geeigneten Druckbehälter, wobei die Mischung aus einem Präpolymeren, welches aus hydroxylgruppenhaltigem Polyether und/oder Polyester, vorzugsweise aus Polyether durch Polyaddition mit einem Polyisocyanat hergestellt wurde, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmachern, Katalysatoren und gegebenenfalls anderen üblichen Bestandteilen besteht.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Einkomponenten-Mischung: ein Präpolymere mit einer dynamischen Viskosität von 200 bis 4000 mPa · sec, gemessen bei 20°C, und einem Gehalt an NCO-Gruppen von 13 bis 15 Gew.-% in einem Reaktionsbehälter unter Steuerung der Reaktionstemperatur durch Zusammengeben der geeigneten stöchiometrischen Mengen an hydroxylgruppenhaltigem Polyether und/oder Polyester und Polyisocyanat, sowie gegebenenfalls des Copolymeren aus Siloxan, gebildet wird, dem Präpolymeren die anderen Bestandteile zugemischt werden, die gewünschte Menge des erhaltenen Gemisches in eine Aerosoldose oder den anderen geeigneten Druckbehälter eingefüllt wird, und die Aerosoldose oder der Druckbehälter mit CO₂ in einer Menge von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, bezogen auf das Präpolymere, gefüllt wird.

Da die bereits angeführte dynamische Viskosität von 200 bis 4000 und vorzugsweise 1400 bis 2600 mPa · sec für die erfindungsgemäße Anwendung des mit Kohlendioxid vorgeschäumten und ausgetragenen Einkomponenten-Polyurethanschaum von erheblicher Bedeutung ist, muß der Herstellung des Präpolymeren besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Im folgenden wird die Herstellung beispielhaft beschrieben:

Zur Vorbereitung der Präpolymerherstellung werden Polyether und/oder Polyester, vorzugsweise mit einer Hydroxylzahl von 120 bis 200, bevorzugt 160, und einem Molekulargewicht von 1400 bis 2600, bevorzugt 2000, mit einem Flammenschutzmittel, vorzugsweise Tris-chlor-isopropylphosphat, und einem Copolymeren aus Siloxan als Gemisch hergestellt und auf einen Wassergehalt von 0,1 Gew.-% eingestellt. Das vorgenannte Gemisch wird in einem Vorlagebehälter auf eine Temperatur von 30°C eingestellt und bei dieser Temperatur unter ständigem Rühren bis zur Anwendung gehalten.

In einem Edelstahlautoklaven, welcher unter trockener Stickstoffatmosphäre steht, wird die notwendige Menge Polyisocyanat vorgelegt, damit ein Präpolymere mit 13 bis 15 Gew.-% NCO-Gruppen gebildet wird, und auf 30°C eingestellt. Unter laufendem Rührwerk wird die in der Vorlage befindliche Menge Gemisch langsam dem Polyisocyanat hinzugegeben. Die nun einsetzende chemische Reaktion verläuft exotherm und muß durch ständiges Kühlen zwischen 35—40°C gehalten werden. Nach Beendigung der Dosierzeit und nach dem Stillstand der exothermen Temperaturentwicklung wird die im Reaktor vorliegende Masse unter Hinzufügung von Energie auf 80°C erwärmt. Die Erwärmung des Reaktorinhalts erfolgt um jeweils 20°C pro Stunde. Ist die vorgeschriebene Temperatur des Reaktorinhalts erreicht, wird diese 2 Stunden lang konstant gehalten. Nach Ablauf der Haltezeit werden Materialproben entnommen, die Viskosität und der NCO-Gehalt überprüft.

Stellen sich die vorgenannten Parameter wie vorgegeben ein, muß der Inhalt des Reaktors schnellstmöglich auf 30°C heruntergekühlt werden.

Das wie vorstehend beschrieben gefertigte Produkt wird in einen luftdicht verschlossenen, trockenen mit Stickstoffatmosphäre versehenen Mischbehälter überführt. Hier werden dem Präpolymer unter ständigem Rühren die zur späteren Verwendung als Polyurethan-Einkomponentenschaum notwendigen Mengen Weichmacher, vorzugsweise Dioctylphthalat und die zur Reaktion mit der Luftfeuchte nötige Menge Katalysator, vorzugsweise N,N-Dimethylaminoethylmorpholin, zugesetzt.

Die Zugabe des Katalysators erfolgt in einer Größenordnung von 0,5—5,0 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,5—1,5 Gew.-%.

Unter ständigem Rühren wird ein bestimmter mengenmäßiger Anteil des zuvor beschriebenen Gemisches in eine Aerosoldose oder einen anderen Druckbehälter, die zuvor durch Beaufschlagung mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel feuchtigkeitsfrei gestellt wurden, überführt und umgehend durch einen mit einem Ventil versehenen Verschlüßsteller verschlossen. Nachdem die Aerosoldose oder ein anderer Druckbehälter verschlossen ist, erfolgt die mengenmäßig abgestimmte Zugabe von Kohlendioxid als Vorschäummittel bzw. Treibgas. Die so befüllten Aerosoldosen oder andere Druckbehälter durchlaufen eine Mischanlage, wobei sich große Mengen von Kohlendioxid im, wie zuvor beschrieben, hergestellten Gemisch aus Präpolymeren und Zuschlag-

stoffen lösen.

Nach Beendigung der Mischstrecke werden die Aerosoldosen oder andere Druckbehälter erneut der Begasungsanlage zugeführt und mit Kohlendioxid aufgefüllt.

Selbstverständlich wäre es auch möglich, die gewünschte Menge an CO₂ auf einmal zuzugeben, da sich jedoch eine nicht unbedeutende Menge an CO₂ in der Einkomponenten-Mischung auflöst und dieses Auflösen eine gewisse Zeit erfordert, würde bei Zugabe der gesamten CO₂-Menge auf einmal gegebenenfalls ein zu hoher Druck in der Aerosoldose, die üblicherweise nur einen Maximaldruck von 15 bar aushält, entstehen, so daß die Gefahr einer Explosion der Aerosoldose gegeben sein könnte. Daher ist es vorteilhaft, die CO₂-Menge nicht auf einmal, sondern nacheinander in zwei Stufen zuzusetzen.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz von Kohlendioxid werden die bisher üblichen Gase oder Gasgemische durch ein physiologisch unbedenkliches Gas ersetzt, das sich zudem für die Umwelt nicht belastend auswirkt.

Tabelle Beispiele
Präpolymer-Vorgemisch

Komponenten Angabe in g	1	2	3	4	5	6
Oxipropyliertes Trimethylolpropan						
Mol-Gew. 2000	32,0	32,0	32,0	28,0	26,0	24,0
Tris-monochlor-isopropylphosphat	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Copolymer aus Siloxan	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Diphenylmethan-4,4-diisocyanat	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0
Diocetylphthalat	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
2,2-Dimorpholinodiethylether	1,0	0,8	0,6	1,0	0,8	0,6
Kohlendioxid gelöst	1,2	1,6	2,0	1,2	1,6	2,0
Kohlendioxid Überschuß	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Raumgewicht frei (g/l)	24,5	22,0	20,8	24,0	21,0	19,8
Abbindezeit (min)	11,0	14,0	16,0	9,0	11,0	14,0
Durchhärtezeit (min)	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Standfestigkeit, Schiene 25 mm	vorh.	vorh.	vorh.	vorh.	vorh.	vorh.

Patentansprüche

1. Lagerstabile Einkomponenten-Mischung zur Herstellung eines Polyurethanschaumes zur Anwendung aus einer Aerosoldose oder einem anderen Druckbehälter, umfassend ein aus einem hydroxylgruppenhaltigen Polyether und/oder Polyester mit einem Polyisocyanat gebildetes, CNO-Gruppen enthaltendes Präpolymere, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Weichmacher, Katalysatoren und gegebenenfalls andere übliche Bestandteile, sowie Vorschäum- und Treibgase, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymer eine dynamische Viskosität von 200 bis 4000 mPa · sec, gemessen bei 20°C, und einen Gehalt an NCO-Gruppen von 13 bis 15 Gew.-% aufweist, und die Mischung als Treibgas 0,5 bis 30,0 Gew.-% CO₂, bezogen auf hierin enthaltenes Präpolymere, enthält.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymere ein Molekulargewicht von 400 bis 6500 besitzt.
3. Mischung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Copolymere aus Siloxan umfaßt.
4. Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Präpolymere eine dynamische Viskosität von 1400 bis 2600 mPa · sec, gemessen bei 20°C, aufweist.
5. Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Präpolymere enthält, zu dessen Bildung ein hydroxylgruppenhaltiger Polyether und/oder Polyester mit einem Molekulargewicht von 1400 bis 2600 und einer Hydroxylzahl von 120 bis 200 verwendet worden ist.
6. Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 1,5 Gew.-% Katalysator, bezogen auf das hierin vorliegende Präpolymere, enthält.
7. Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 10 Gew.-% CO₂, bezogen auf hierin enthaltenes Präpolymere, enthält.
8. Verfahren zur Herstellung einer Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Präpolymere mit einer dynamischen Viskosität von 200 bis 4000 mPa · sec, gemessen bei 20°C, und einem Gehalt an NCO-Gruppen von 13 bis 15 Gew.-% in einem Reaktionsbehälter unter Steuerung der Reaktionstemperatur durch Zusammengeben der geeigneten stöchiometrischen Mengen an hydroxylgruppenhaltigem Polyether und/oder Polyester und Polyisocyanat, sowie gegebenenfalls des Copolymeren aus Siloxan, gebildet wird, dem Präpolymeren die anderen Bestandteile zugemischt werden, die gewünschte Menge des erhaltenen Gemisches in eine Aerosoldose oder den anderen geeigneten Druckbehälter eingefüllt wird und die Aerosoldose oder der Druckbehälter mit CO₂ in einer Menge von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, bezogen auf das Präpolymere, gefüllt wird.